

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319548  
(43)Date of publication of application : 03.12.1996

---

(51)Int.Cl. C23C 2/12  
C22C 38/00  
C22C 38/14  
C23C 28/02

---

(21)Application number : 07-126111 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
(22)Date of filing : 25.05.1995 (72)Inventor : MAKI JUN  
OMORI TAKAYUKI  
KOYAMA ISAAKI

---

(54) HOT DIP ALUMINUM COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN HEAT RESISTANCE, HIGH TEMPERATURE STRENGTH AND CORROSION RESISTANCE, AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hot dip Al coated steel sheet excellent in heat resistance, corrosion resistance, and high temp. strength by applying an Al alloy of specific composition to the surface of a steel sheet of specific composition by hot dipping and forming a layer of an intermetallic compound, composed essentially of Al and Fe, between the steel sheet and the plating layer.

CONSTITUTION: The surface of a low carbon steel sheet, having a composition containing, by weight, <0.02% C, 0.6-2% Mn, 0.1-0.5% Ti, <0.004% N, 0.01-0.08% Al, and further one or  $\geq 2$  kinds among <1.5% Si, <0.1% P, and <0.0003% B, is plated with molten Al having a composition which contains 2-12% Si, <1.0% Fe, 0.005-0.3% Mn, and 0.002-0.005% Cr and in which the total content of Zn and Sn as impurities is regulated to  $\leq 1\%$ . By this procedure, an intermetallic compound resulting from the reaction between the steel sheet and the Al plating layer and consisting of 25-50% Fe, 3-18% Si, 0.1-5% Mn, 0.05-0.8% Cr, and the balance Al is formed to  $\leq 5\mu\text{m}$  thickness between both.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3383122

[Date of registration] 20.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP408319548A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08319548 A

TITLE: HOT DIP ALUMINUM COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN HEAT  
RESISTANCE, HIGH TEMPERATURE STRENGTH AND CORROSION  
RESISTANCE, AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: December 3, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MAKI, JUN

OMORI, TAKAYUKI

KOYAMA, ISAAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP07126111

APPL-DATE: May 25, 1995

INT-CL (IPC): C23C002/12, C22C038/00 , C22C038/14 , C23C028/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a hot dip Al coated steel sheet excellent in heat resistance, corrosion resistance, and high temp. strength by applying an Al alloy of specific composition to the surface of a steel sheet of specific composition by hot dipping and forming a layer of an intermetallic compound, composed essentially of Al and Fe, between the steel sheet and the plating layer.

CONSTITUTION: The surface of a low carbon steel sheet, having a composition containing, by weight, <0.02% C, 0.6-2% Mn, 0.1-0.5% Ti, <0.004% N, 0.01-0.08% Al, and further one or &ge;2 kinds among <1.5% Si, <0.1% P, and <0.0003% B, is plated with molten Al having a composition which contains 2-12% Si, <1.0% Fe, 0.005-0.3% Mn, and 0.002-0.005% Cr and in which the total content of Zn and Sn as impurities is regulated to &le;1%. By this procedure, an intermetallic compound resulting from the reaction between the steel sheet and the Al plating layer and consisting of 25-50% Fe, 3-18% Si, 0.1-5% Mn, 0.05-0.8% Cr, and the

balance Al is formed to  $\leq 5\mu\text{m}$  thickness between both.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A steel component is C at weight % : 0.02% or less Mn: 0.6 - 2% Ti: 0.1 - 0.5% N : It adds to less than [ 0.004% ] aluminum: 0.01-0.08%. Further Si: Less than [ 1.5% ] P : Less than [ 0.1% ] B : Contain 0.0003% or less of one sort, or two sorts or more, and the average presentation on the front face of a steel plate whose remainders are Fe and an unescapable impurity element substantially by weight % The remainder consists of aluminum substantially Fe: 25 - 50% Si: 3 - 18% Mn: 0.1 - 5% Cr: 0.05 to 0.8%. It has an intermetallic-compound enveloping layer [ as / whose thickness is 5 micrometers or less ]. On the front face of this intermetallic-compound enveloping layer further and by weight % Si: The melting aluminizing steel plate excellent in the thermal resistance characterized by for the remainder consisting of aluminum substantially 2 - 12% Fe: 1% or less Mn: 0.005 - 0.3% Cr: 0.002 to 0.005%, and Zn in an impurity and Sn content having the enveloping layer which is 1% or less in total, and corrosion resistance.

[Claim 2] A steel component is C at weight % : 0.02% or less Mn: 0.6 - 2% Ti: 0.1 - 0.5% N : It adds to less than [ 0.004% ] aluminum: 0.01-0.08%. Further Si: Less than [ 1.5% ] P : Less than [ 0.1% ] B : 0.0003% or less of one sort or two sorts or more are contained. The remainder becomes the steel plate whose remainders are Fe and an unescapable impurity element substantially from aluminum substantially Si: 3 - 12% Fe: 0.5 - 2.5% Mn: 0.05 - 1.0% Cr: 0.02 to 0.15%. And Zn in an impurity, the manufacturing method of the melting aluminizing steel plate excellent in the thermal resistance to which Sn content is characterized by carrying out melting aluminizing by the plating bath which is 1% or less in total, and corrosion resistance.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the melting aluminizing steel plate excellent in the thermal resistance used mainly for an automobile exhaust air system material, household electric appliances, various heat instruments, building materials, etc., high temperature strength, and corrosion resistance, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] A melting aluminizing steel plate is a steel plate which has the aluminizing layer (henceforth a plating layer) which mainly consists of aluminum, and the layer (henceforth an alloy layer) which consists of a galvanized steel plate and an intermetallic compound which is a reactant of aluminum, and excelling in thermal resistance and corrosion resistance is known. Taking advantage of these features, it is extensively used for building materials, such as an automobile exhaust air system material, home electronics which are mainly concerned with a heat instrument, a roof, and a wall, etc. Although a stainless steel plate is excellent in thermal resistance and corrosion resistance similarly, the melting aluminizing steel plate is cheaper than a stainless steel plate, and the application is spreading in recent years. However, much invention whose needs to the product which raised thermal resistance and high temperature strength further add various elements to breadth and an aluminizing negative is made. For example, since the thing (JP,5-21978,B) which added Ti in the plating negative since thermal resistance was increased, and high temperature strength were increased, these people already indicated what added elements, such as Ti, Mn, and P, (JP,2-61541,B). On the other hand, in order to raise corrosion resistance, many examples which add an element to an aluminizing bath are also seen. For example, there is a manufacturing method of the plating steel plate with which the example of the steel plate which has less than [ Si:3% ] and a plating layer containing Mn:0.5-4% adds Cr:0.01-2% during a plating bath to JP,6-11906,B again in JP,63-23264,B.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following troubles in invention which was described above. For example, although it was effective to a plating defect [ like ungalvanizing ] whose heat-resistant improvement effectiveness by Ti is, it was not what has the usual aluminizing steel plate and a difference from a viewpoint of the thermal resistance of the plating itself. Moreover, Ti is added for the heat-resistant reservation also about the steel which increased high temperature strength, and it had the same problem from the point of thermal resistance. Also in invention which adds an element during a plating bath on the other hand, in order not to raise the temperature of a plating bath, the addition of the element to a plating bath needed to be restricted to the constant rate, and there was a trouble that it was difficult to add an addition to the extent that corrosion resistance can fully be raised.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the melting aluminizing steel plate excellent in the thermal resistance which conquers the above-mentioned old fault, high temperature strength, and

corrosion resistance. this invention persons repeat an experiment variously about the property of the steel component exerted on many properties of a melting aluminizing steel plate and a plating layer, and an alloy layer, and came to acquire the following knowledge. That is, when compound addition of Mn and the Cr was carried out at the aluminizing bath, these elements were not distributed in a plating layer at homogeneity, but it found out condensing notably to an alloy layer. This is the phenomenon observed notably, when compound addition of the element concerned is carried out, and in the concentration of these elements in a plating layer, the remainder specifically condenses into an alloy layer by about 1 of an addition / five to 1/10. Especially these elements condense to the upper part, i.e., the plating layer, and the alloy layer interface of an alloy layer. Therefore, the melting aluminizing steel plate which becomes possible [ inventing the layer which raised the concentration of the alloying element which has effectiveness in corrosion resistance and thermal resistance ], and has the becoming presentation to write found out having the markedly excellent corrosion resistance and thermal resistance compared with the conventional steel plate.

[0005] Moreover, each of Sn under plating bath and Zn is elements which check the corrosion resistance of an aluminizing steel plate remarkably. For this reason, it is necessary to restrict the sum of these impurity element to below a constant rate. Mn, the corrosion resistance by Cr addition, and the heat-resistant improvement effectiveness were mentioned above -- as -- Mn of a plating layer-alloy layer interface, and Cr -- concentration -- it is surmised that it is for a layer to contribute notably to the corrosion resistance at the time of the thermal resistance of a steel plate or corrosion progressing.

[0006] Mn and Cr which were described until now -- concentration -- the heat-resistant improvement effectiveness by the layer originates in the plating layer itself. However, it is possible to also control the catastrophic oxidation from a plating defect by using Ti addition steel as a plating negative to the becoming plating bath to write, and the thermal resistance which was extremely excellent synthetically can be obtained. That is, in addition to own thermal resistance of a plating layer improving the steel which contains Ti as a plating negative, and contains Mn, P, B, etc., and is excellent in high temperature strength, if Mn and Cr addition bath are used as a plating bath, the thermal resistance of the non-galvanized section is also gained and it becomes possible to obtain the melting aluminizing steel plate which was excellent in high temperature strength at coincidence. After \*(ing), and the above-mentioned plating steel plate's containing C, Mn, Si, Ti, N, aluminum, and B of the amount of specification as a plating negative and carrying out specified quantity addition of Mn, Cr, Fe, and Si of the amount of specification during a plating bath, the sum of Sn and Zn of an impurity can be manufactured with restricting to the amount of specification.

[0007] This invention is explained concretely below. According to this invention, as a plating negative C:0.02% or less, Mn:0.6-2%, Si: 0.1-1.5%, Ti:0.1-0.5%, N:0.004% or less, Contain aluminum:0.01-0.08% and B:0.003% or less, and a steel plate [ as / whose remainders are Fe and an impurity element substantially ] is used. The remainder substantially on the front face Fe:25-50%, Si:3-18%, Mn:0.1-5%, and Cr:0.05-0.8% with aluminum [ an average presentation ] It has an alloy layer [ as / whose thickness is 5 micrometers or less ]. On the front face further And Si:2-12%, Fe: The melting aluminizing steel plate which the remainder consists of aluminum substantially and has a plating layer [ as / whose sum total of Sn and Zn in an impurity is 1% or less ] is offered less than [ 1% ], Mn:0.005-0.3%, and Cr:0.002-0.05%. Moreover, as a manufacturing method of this melting aluminizing steel plate, the remainder consists the above-mentioned steel plate of aluminum substantially Si:3-12%, Fe:0.5-2.5%, Mn:0.05-1.0%, and Cr:0.02-0.15%, and the manufacturing method galvanized by plating bath [ as / whose sum of Zn and Sn in an impurity is 1% or less ] is offered.

[0008] The reason for limitation of this invention is explained below. The presentation of a plating negative is explained first.

C: If C content increases, generally grain boundary deposit carbide will increase in number, and the intergranular corrosion of steel will be promoted. Moreover, C is the element which checks thermal resistance, and from these semantics, little direction of C is desirable and limits it to 0.02% or less in this invention.

Mn:Mn is an element contributed to the ordinary temperature and high temperature strength of a steel

plate, and in order to secure the reinforcement in 600 degrees C or more, it is required 0.6% or more. On the other hand, Mn is the element which spoils the moldability of steel to coincidence, and if contained exceeding 2%, workability will deteriorate remarkably. For this reason, an upper limit is specified in this amount.

[0009] Ti:Ti is an element which reacts with O which invades from the inside C and N of steel, or the outside, and raises the thermal resistance of an aluminizing steel plate. For this effectiveness, it is about 20 times as required as the total quantity of C and N as an amount of Ti, and the minimum was made into 0.1% as a need [ of corresponding to the industrial reduction possible value (C+N:0.003-0.004%) of C and N ] content. On the other hand, since the effectiveness to the thermal resistance of Ti is saturated, an upper limit is made into 0.5%.

N: The lower one of N is desirable from being the element which checks the workability of steel and being the element which combines with Ti and raises the amount of need Ti. Therefore, it limits to 0.004% or less.

Although it adds in order to adjust the oxygen in steel in the refinement process of molten steel, since too much aluminum:aluminum checked checking aluminizing nature and causing non-galvanized generating and the workability of a steel plate when there was, it made the minimum, and made the upper limit 0.08% 0.01%.

[0010] In addition to the above-mentioned component, in this invention, one sort of the further following component or two sorts or more can be added.

Si:Si is an element which makes ordinary temperature and high temperature strength rise. Although reinforcement becomes large so that there are many the additions, it is also the element which Si generates Si oxide on a steel plate front face at a plating process by one side, and checks plating wettability. Therefore, an upper limit is limited to 1.5%.

P: P also raises ordinary temperature and high temperature strength like Si. Although reinforcement becomes large so that there are many the additions, if addition exceeds 0.1%, weldability, such as producing a crack in the spot welding nugget section, will be worsened. For this reason, an upper limit is made into 0.1%.

B: B deposits as a B compound in the grain boundary, controls coarsening at the time of an elevated temperature, and has the improvement effectiveness in high temperature strength accompanying it. However, if an addition increases, hardening will be performed by the welding heat etc., and it hardens too much, and the ductility of a weld zone is spoiled. For this reason, an upper limit is limited to 0.3%.

[0011] Next, the presentation of a plating layer and the bath presentation of a manufacturing method are explained.

Si: As mentioned above in the melting aluminizing steel plate, in addition to an aluminizing layer, a very hard and weak alloy layer generates, and this layer checks plating adhesion. In order to lessen this effect, Si was usually added about 10% during the plating bath, and the thickness of an alloy layer is controlled. Also in this invention, Si is added for the same purpose. For this purpose, the amount of Si under plating bath is indispensable for 3%, and the amount of Si in the plating layer at this time becomes 2% or more. Since the big and rough primary phase Si will generate in a plating layer and it will have a bad influence on corrosion resistance on the other hand if Si is added too much, an upper limit is made into 12%. The amount of Si in a plating layer at this time is also about 12%.

[0012] Fe:Fe is eluted from a plating negative or the device in a bath, and it is not going to add it positively especially in this invention. Usually, it contains about 0.3 to 0.8% also in the plating layer. Since Fe has a bad influence on corrosion resistance, little direction is desirable and it makes the upper limit in a plating layer 1%. Although it is more desirable as essentially few, it is difficult to remove completely by the element mixed unescapable as mentioned above. Moreover, removing by the unescapable element during a bath is next to impossible. Since it will become easy to carry out the erosion of the device in a bath if it decreases by force, the lower limit under bath is made into 0.5%. Since the appearance dirt of corrosion-resistant inhibition or a dross reason comes out, the upper limit under bath is made into 2.5%.

[0013] Mn: Especially this element is important in this invention. It is the element which condenses to



an alloy layer and has remarkable effectiveness in corrosion resistance, thermal resistance, etc., and in order to demonstrate the effectiveness, at least 0.05% is required for a plating bath. When you galvanize by this plating bath, since it contains in a plating layer, let this concentration at it be a lower limit in a plating layer 0.005%. On the other hand, the solubility under plating bath of Mn is about 0.6% in 650 degrees C which is the usual plating temperature. aluminum-Mn -- duality -- although the solubility of Mn is made into about 1% in the system state diagram, it is thought that solubility falls in the bath which contains Si about 10%. It is necessary to raise bath temperature for melting Mn 0.6% or more, and if it does so, an alloy layer will produce the problem that become easy to grow up thickly and plating adhesion deteriorates. For this reason, the upper limit of Mn concentration in a bath is made into 1%. Mn concentration in a plating layer when galvanizing by this bath is a maximum of about 0.5%, and let it be an upper limit in [ Mn ] a plating layer with this.

[0014] Together with Cr:Mn, it is an element too important for this invention. The effect of Cr on corrosion resistance is especially large, and it has the effectiveness of condensing Mn to an alloy layer. In order to expect the corrosion-resistant improvement effectiveness, it is required 0.002% or more in a plating layer. For that, 0.02% or more needs to be added during a bath. The solubility to a plating bath is low like [ Cr ] Mn, and if you are going to make it dissolve more than this at about 0.1% by 650 degrees C, bath temperature must be raised too. Then, in order that an alloy layer may grow thickly, let 0.15% be the amount upper limit of Cr(s) in a bath. Since the amount of Cr(s) in a plating layer at this time is about 0.05%, it makes this value the upper limit of the amount of Cr(s) in a plating layer. Although Cr solubility in aluminum is 0.4% in an aluminum-Cr binary-condition Fig., it is thought that solubility has fallen in the same reason as Mn.

[0015] When compound addition of Cr and Mn is carried out, now about the reason both elements condense to an alloy layer, it is still indefinite, but in order that the stable intermetallic compound of a Cr-Mn-Fe (-aluminum-Si) system may generate, it is possible that Cr and Mn move to a negative side with high Fe concentration.

Zn, Sn: These are all elements which check the corrosion resistance of aluminum greatly and bring white rust generating forward. For this reason, the sum of these elements is limited to 1% or less during [ both ] a plating layer and a bath.

[0016] Next, the reason for limitation of an alloy layer presentation is explained.

Si: As mentioned above, Si:3-12% is added during a plating bath from the purpose of alloy layer growth suppression. Si concentration in the alloy layer at this time is 3 - 18%. Therefore, the inside Si of an alloy layer limits within the limits of this.

Fe: The reaction of aluminum of a plating bath and Fe of a negative mainly generates an alloy layer. Fe concentration in the alloy layer at this time becomes 25 - 50%. Therefore, the inside Fe of an alloy layer limits within the limits of this.

[0017] Mn: Mn added during the bath condenses to an alloy layer by the effectiveness of Cr, as mentioned above. Many engine performance, such as corrosion resistance, oxidation resistance, and adhesion, improves sharply according to this effectiveness. At least 0.1% of Mn is required for such effectiveness to show up. One side and since there is an upper limit in Mn concentration in a bath as the beam above-mentioned was carried out, Mn concentration in an alloy layer also has an upper limit. This is 5%.

Cr as well as Cr:Mn condenses to an alloy layer. It is thought that Cr also has effectiveness in corrosion resistance, and the effectiveness demonstrates effect at 0.05% or more. The upper limit of Cr is also 0.8% depending on the amount of Cr(s) which can be added to a plating bath.

[0018] About an alloy bed depth, if too thick, in order to check plating adhesion, an upper limit is set to 5 micrometers. In order that an alloy layer may check plating adhesion, since the thinner one is desirable, especially a minimum does not prepare. In the usual operating condition, an alloy bed depth is 2-3 micrometers. The aluminizing steel plate by this invention has the outstanding corrosion resistance. As the reason was mentioned above, it is thought that Mn and Cr which condensed in the alloy layer upper part (an interface near [ with a plating layer ]) have done effect greatly. In the mold goods with which it is mentioned that propagation of the corrosion from an end face and a scratch is greatly

controlled as a description of this invention article, and it includes the crack and spot welding part at the time of shaping, high corrosion resistance is expectable. this invention article can also perform zero frequency span guru processing, in order to make an appearance beautiful. Moreover, using it from the purpose of initial rust proofing, performing chromate treatment which uses a chromic acid as a principal component does not spoil the main point of this invention, either.

[0019]

[Example] Next, it is explained in more detail that it is also at an example about this invention. The steel of the usual hot-rolling and some kinds of steel components as shown in Table 1 of 0.8mm of board thickness which passed through the cold-rolled process was used as a plating negative, and melting aluminizing was performed in clean-heating-furnace-reducing furnace type Rhine. It is plating coating weight with the plating blasting-fumes wiping method Double-sided about 120 g/m<sup>2</sup> It adjusted and scraped off after cooling. Under the present circumstances, it galvanized by having added Si, Mn, and Cr as a plating bath component, and the plating of a good appearance was possible. In this way, the obtained aluminizing steel plate was evaluated. The evaluation approach is shown below. Moreover, manufacture conditions are summarized in Table 2, and an evaluation result is summarized in Table 3.

[0020]

[Table 1]

表 1 供試材の鋼成分 (w t %)

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N	B	備考
A	0.002	0.21	0.84	0.080	0.009	0.15	0.04	0.0022	—	本発明例
B	0.005	0.20	1.55	0.061	0.008	0.15	0.05	0.0033	—	
C	0.005	0.19	1.84	0.050	0.007	0.17	0.05	0.0030	—	
D	0.004	0.81	0.72	0.011	0.007	0.15	0.05	0.0024	—	
E	0.008	0.20	0.71	0.062	0.008	0.15	0.04	0.0029	0.0025	
F	0.005	0.21	0.25	0.056	0.008	0.14	0.04	0.0026	—	比較例
G	0.005	0.20	2.22	0.070	0.008	0.15	0.05	0.0025	—	
H	0.008	1.62	0.80	0.010	0.009	0.15	0.05	0.0029	—	
I	0.003	0.20	0.72	0.125	0.009	0.14	0.03	0.0026	—	
J	0.004	0.12	0.65	0.075	0.008	0.18	0.03	0.0023	0.0040	

[0021]

[Table 2]

表 2 供試材明細

	番号	原板	めっき浴組成 (wt%)						浴温 (℃)	めっき層組成 (wt%)						合金層平均組成 (wt%)						合金層厚 (μm)
			Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn		Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn	
本発明例	1	A	6.0	2.0	0.30	0.04	—	—	670	5.7	0.44	0.04	0.005	—	—	9.1	36.0	1.2	0.12	—	—	3.3
	2	A	9.4	2.0	0.10	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.01	0.005	—	—	11.5	37.7	0.3	0.13	—	—	2.5
	3	A	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.40	0.04	0.005	—	—	11.9	36.3	1.1	0.14	—	—	2.8
	4	A	9.5	1.9	0.61	0.05	—	—	655	9.0	0.44	0.07	0.006	—	—	11.5	36.8	2.2	0.14	—	—	3.0
	5	A	9.5	1.9	0.93	0.04	—	—	690	9.0	0.44	0.13	0.006	—	—	11.6	35.8	3.5	0.12	—	—	3.9
	6	A	9.5	2.0	0.30	0.06	—	—	655	9.0	0.43	0.05	0.009	—	—	11.8	37.6	1.2	0.20	—	—	2.8
	7	A	9.5	2.0	0.30	0.13	—	—	685	9.0	0.43	0.04	0.02	—	—	11.2	38.0	1.3	0.41	—	—	3.8
	8	A	9.5	2.0	0.30	0.03	0.35	0.41	655	9.0	0.25	0.05	0.004	0.32	0.40	11.2	37.4	1.2	0.11	0.35	0.03	2.7
	9	B	9.5	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.5	1.6	0.11	—	—	2.8
	10	C	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.5	1.7	0.12	—	—	2.8
	11	D	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.6	1.5	0.12	—	—	2.5
	12	E	9.3	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.3	36.9	1.5	0.12	—	—	2.8
比較例	1	A	9.4	2.0	0.01	—	—	—	655	9.1	0.45	—	—	—	—	11.4	36.5	0.02	—	—	—	2.5
	2	A	9.5	1.9	1.12	0.04	—	—	733	9.1	0.45	0.15	0.005	—	—	11.9	35.0	4.6	0.13	—	—	5.4
	3	A	9.5	2.0	0.30	0.01	—	—	654	9.0	0.42	0.23	0.001	—	—	11.5	37.5	0.5	0.04	—	—	2.6
	4	A	9.5	2.0	0.30	0.18	—	—	718	9.1	0.46	0.04	0.02	—	—	11.5	36.7	1.3	0.61	—	—	5.6
	5	A	9.4	2.0	0.30	0.03	0.61	0.58	655	9.0	0.16	0.05	0.004	0.60	0.57	11.0	37.3	1.4	0.10	0.39	0.00	2.7
	6	F	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.3	1.5	0.12	—	—	2.8
	7	G	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.6	1.8	0.12	—	—	2.8
	8	H	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.1	37.5	1.5	0.12	—	—	2.7
	9	I	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.1	37.3	1.5	0.11	—	—	2.7
	10	J	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.2	37.4	1.5	0.11	—	—	2.8

注) アンダーラインは本発明外の条件

[0022]

[Table 3]

表 3 性能評価結果

	番 号	耐食性(g/m <sup>2</sup> )		め っ き 密 着 性		プレス 成形性	溶接部エ リクセン (mm)	高温引張試験(600℃)		耐熱性 (g/m <sup>2</sup> )	総合評価
		SST	排気系環境	リバースベンド	カップ絞り			強度(kg/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)		
本 発 明 例	1	8.2	427	2	2	○	11.2	18.1	37.2	38	○
	2	8.9	691	2	2	○	11.1	18.1	37.2	39	○
	3	8.2	411	1	1	○	11.2	18.1	37.2	29	◎
	4	7.4	368	1	1	○	11.2	18.1	37.2	21	◎
	5	7.5	344	2	2	○	11.3	18.1	37.2	15	○
	6	10.2	424	2	1	○	11.3	18.1	37.2	30	◎
	7	5.3	412	3	2	○	11.3	18.1	37.2	29	○
	8	15.2	614	1	1	○	11.2	18.1	37.2	28	○
	9	8.3	426	1	1	○	10.7	18.6	33.2	27	○
	10	8.8	421	1	1	○	10.1	18.2	30.5	27	◎
	11	8.7	440	1	1	○	10.9	19.2	35.1	32	◎
	12	8.5	435	1	1	○	11.1	20.3	37.9	30	◎
比 較 例	1	20.5	1178	3	2	○	11.2	18.1	37.2	78	× (耐食性)
	2	7.3	343	4	4	○	11.2	18.1	37.2	20	× (密着性)
	3	19.3	458	2	2	○	11.3	18.1	37.2	35	× (耐食性)
	4	4.7	415	4	4	○	11.3	18.1	37.2	29	× (密着性)
	5	24.7	620	1	1	○	11.2	18.1	37.2	34	× (耐食性)
	6	8.2	431	1	1	○	11.8	11.5	41.4	31	× (高温強度)
	7	8.6	438	1	1	×	8.0	20.0	23.4	30	× (加工性)
	8	8.9	440	4	4	×	8.1	23.1	24.3	35	× (加工性)
	9	8.7	429	1	1	×	8.1	22.1	25.2	29	× (加工性)
	10	8.4	423	1	1	○	5.1	22.1	38.0	29	× (溶接部延性)

注) 総合評価: ◎優れる、○良好、×不良

[0023] (1) A plating layer, an alloy layer presentation analytical method \*\* plating layer : only the

plating layer was exfoliated by electrolysis exfoliation in 3%NaOH+1%AlCl<sub>3</sub> and 4H<sub>2</sub>O, and quantitative analysis of each element was carried out as plating layer presentation part coacervation.

**\*\* \*\* Gold layer:** -- formation after the above-mentioned electrolysis exfoliation -- the alloy layer was exfoliated with soda, alloy layer presentation part coacervation was obtained, and quantitative analysis of each element was carried out.

[0024] (2) Corrosion resistance test : three sorts of following trials were performed.

**\*\* It is JIS to a sample with a salt spray test dimension of 70x150mm. Z The salt spray test based on 2371 was performed on the 30th, and corrosion weight loss was measured.**

**\*\* It was immersed in the solution of Table 4 for 30 minutes, and the sample with an automobile exhaust air system simulation water condensation immersion test dimension of 70x150mm was dried at 70 degrees C for 30 minutes. The corrosion weight loss after a 1000 cycle deed and a trial was measured for this cycle.**

[0025]

[Table 4]

表 4 試験液の組成 (ppm)

Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH
1000	3000	1000	1000	100	8

[0026] (3) Plating adhesion : the two following sorts of trials were performed.

**\*\* Impact bending of the piece of a trial was carried out to the configuration as shown in reverse bend trial drawing 1 , the plating exfoliation situation of the bending section was observed, and the score was given. The criteria of a score are shown below.**

criticism Point Radical semi- -- 1 with no abnormalities -- 2 a plating layer -- crack initiation 3 Four with punctiform plating exfoliation Five with foil-like plating exfoliation diameter of complete plating exfoliation **\*\* cupping draw trial blank:** -- 50mm diaphragm depth: -- 10mm die-radius: -- 2mm diameter of punch: -- spinning was performed on the 33mm above-mentioned conditions, and the plating exfoliation situation of a lateral portion was observed. The criteria of a score are the same as that of the reverse bend trial of **\*\*.**

[0027] (4) 48hr retention of the sample with a heat resistance test dimension of 100x100mm was carried out at 800 degrees C, and the oxidation increase in quantity after 5 cycle repeat and a trial was measured for this cycle by making into 1 cycle the process cooled after that.

(5) It fabricated for the diameter of 80mm of press-forming nature phi in 40mm depth, and generating of a crack estimated the moldability.

O: with no crack x:crack generating [0028] (6) Weldability I groove matching TIG arc welding was performed, the Erichsen test was carried out at least to the weld zone, and ductility was evaluated.

Welding condition: Current 95A Electrical-potential-difference 11V Speed-of-travel 300 mm/min The elevated temperature tensile test was performed with the arc length of 1.5m (7) high-temperature-strength test temperature of 600 degrees C, and tensile strength and elongation were evaluated.

[0029]

[Effect of the Invention] The aluminizing steel plate obtained by this invention has extremely excellent thermal resistance and high temperature strength. Also in a severe environment still like a salt fog or an automobile exhaust air system water condensation immersion environment, there are few board thickness phenomena by corrosion. Therefore, it is thought that this ingredient is very promising as an automobile exhaust air system ingredient for which stainless steel can be substituted.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319548

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 2/12			C 2 3 C 2/12	
C 2 2 C 38/00	3 0 1		C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
38/14			38/14	
C 2 3 C 28/02			C 2 3 C 28/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-126111

(22) 出願日 平成7年(1995)5月25日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 真木 純

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 大森 隆之

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 小山 勇昭

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新

日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 椎名 強 (外1名)

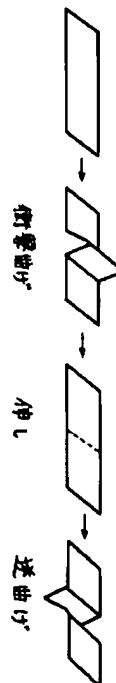
(54) 【発明の名称】 耐熱性、高温強度、耐食性に優れた溶融アルミめっき鋼板及びその製造法

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は耐食性、高温強度、耐熱性等に優れた溶融アルミめっき鋼板及びその製造法を提供する。

【構成】 (1) C: 0.02%以下、Mn: 0.6~2%、Ti: 0.1~0.5%、N: 0.004%以下、Al: 0.01~0.08%、更にSi、P、Bの1種または2種以上を含有する鋼板の表面に、組成がFe: 25~50%、Si: 3~18%、Mn: 0.1~5%、Cr: 0.05~0.8%、残部がAlであるような金属間化合物層を有し、更にその表面にSi: 2~12%、Fe: 1%以下、Mn: 0.005~0.3%、Cr: 0.002~0.05%、残部がAlで、不純物中Zn、Sn含有量が合計で1%以下であるような被覆層を有する溶融アルミめっき鋼板。

(2) (1)記載の鋼成分の鋼板をSi: 3~12%、Fe: 0.5~2.5%、Mn: 0.05~1.0%、Cr: 0.02~0.15%、残部がAlで不純物中Zn、Sn合計が1%以下であるようなめっき浴を使用する溶融アルミめっき鋼板の製造法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼成分が重量%で、

C : 0.02%以下

Mn : 0.6~2%

Ti : 0.1~0.5%

N : 0.004%以下

Al : 0.01~0.08%

に加えて更に、

Si : 1.5%以下

P : 0.1%以下

B : 0.0003%以下

の1種または2種以上を含有し、残部が実質的にFe及び  
 10 不可避免的不純物元素である鋼板の表面に、その平均組成が重量%で、

Fe : 25~50%

Si : 3~18%

Mn : 0.1~5%

Cr : 0.05~0.8%

残部が実質的にAlからなり、かつ厚みが5 $\mu$ m以下である  
 20 ような金属間化合物被覆層を有し、更に該金属間化合物被覆層の表面に、重量%で、

Si : 2~12%

Fe : 1%以下

Mn : 0.005~0.3%

Cr : 0.002~0.005%

残部が実質的にAlからなり、かつ不純物中のZn、Sn含有量が合計で1%以下である被覆層を有する事を特徴とする耐熱性、耐食性に優れた溶融アルミめっき鋼板。

【請求項2】 鋼成分が重量%で、

C : 0.02%以下

Mn : 0.6~2%

Ti : 0.1~0.5%

N : 0.004%以下

Al : 0.01~0.08%

に加えて更に、

Si : 1.5%以下

P : 0.1%以下

B : 0.0003%以下

の1種または2種以上を含有し、残部が実質的にFe及び  
 40 不可避免的不純物元素である鋼板に、

Si : 3~12%

Fe : 0.5~2.5%

Mn : 0.05~1.0%

Cr : 0.02~0.15%

残部が実質的にAlよりなり、かつ不純物中のZn、Sn含有量が合計で1%以下であるめっき浴で溶融アルミめっきする事を特徴とする耐熱性と耐食性に優れた溶融アルミめっき鋼板の製造法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として自動車排気系素材、家電、各種熱器具、建材等に使用される耐熱性、高温強度、耐食性に優れた溶融アルミめっき鋼板及びその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】溶融アルミめっき鋼板は主としてアルミからなるアルミめっき層（以下、めっき層と言う）、及び被めっき鋼板とアルミの反応物である金属間化合物からなる層（以下、合金層と言う）とを有する鋼板で、耐熱性、耐食性に優れることが知られている。これらの特長を生かして、自動車排気系素材、熱器具を主とする家電製品、屋根、壁などの建材等に広範に使用されている。ステンレス鋼板も同様に耐熱性、耐食性に優れるが、溶融アルミめっき鋼板はステンレス鋼板よりも廉価であり、近年その用途が広がりつつある。しかし更に耐熱性、高温強度を向上させた製品に対するニーズが広がり、アルミめっき原板に様々な元素を添加する発明が多数なされている。例えば、本出願人は耐熱性を増すためにめっき原板中にTiを添加したもの（特公平5-21978号公報）、及び高温強度を増すためにTi、Mn、P等の元素を添加したもの（特公平2-61541号公報）等を既に開示した。一方耐食性を向上させるためにアルミめっき浴に元素を添加する例も多数見られる。例えば特昭63-23264号公報にはSi : 3%以下、Mn : 0.5~4%を含有するめっき層を有する鋼板の例が、また特公平6-11906号公報にはCr : 0.01~2%をめっき浴中に添加するめっき鋼板の製造法がある。

## 30 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような発明には次のような問題点があった。例えばTiによる耐熱性向上効果はめっきのようなめっき欠陥に対して効果はあるが、めっき自体の耐熱性という観点からは通常のアルミめっき鋼板と差異のあるものではなかった。また高温強度を増した鋼についても耐熱性確保のためにTiは添加されていて、耐熱性という点からは同様の問題を抱えていた。一方めっき浴中に元素を添加する発明においても、めっき浴の温度を上昇させないためにはめっき浴への元素の添加量は一定量に制限する必要がある、耐食性を十分に高め得るほどの添加量を添加することが困難であるという問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のこれまでの欠点を克服する耐熱性、高温強度、耐食性に優れた溶融アルミめっき鋼板を提供するものである。本発明者らは溶融アルミめっき鋼板の諸特性に及ぼす鋼成分及びめっき層、合金層の性質について種々実験を繰返し、以下の知見を得るに至った。すなわちアルミめっき浴にMnとCrを複合添加すると、これらの元素はめっき層に

50

均一に分散するのではなく、合金層へ顕著に濃化していくことを見いだした。これは当該元素を複合添加したときに顕著に観察される現象で、具体的にはめっき層中のこれら元素の濃度は添加量の $1/5 \sim 1/10$ 程度で、残りは合金層中へ濃化する。これらの元素は合金層の上部、つまりめっき層と合金層界面に特に濃化する。従って耐食性、耐熱性に効果のある添加元素の濃度を高めた層を創製することが可能となり、かくなる組成を有する溶融アルミめっき鋼板は従来の鋼板に比べて、格段優れた耐食性と耐熱性を有することを見いだした。

【0005】また、めっき浴中のSn、Znはいずれもアルミめっき鋼板の耐食性を著しく阻害する元素である。このためこれら不純物元素の和は一定量以下に制限する必要がある。Mn、Cr添加による耐食性、耐熱性向上効果は前述したように、めっき層—合金層界面のMn、Cr濃化層が鋼板の耐熱性、あるいは腐食が進展した際の耐食性に対して顕著に寄与するためであると推測される。

【0006】これまで述べたMn、Cr濃化層による耐熱性向上効果はめっき層そのものに起因するものである。ところがかくなるめっき浴に対して、めっき原板としてTi添加鋼を使用することによりめっき欠陥からの異常酸化も抑制することが可能であり、総合的に極めて優れた耐熱性を得ることができる。すなわちめっき原板としてTiを含有し、かつMn、P、B等を含有して高温強度に優れた鋼を、めっき浴としてMn、Cr添加浴を使用すると、めっき層自身の耐熱性が向上する事に加えて、不めっき部の耐熱性をも獲得し、同時に高温強度に優れた溶融アルミめっき鋼板を得ることが可能となる。而して上記のめっき鋼板はめっき原板として特定量のC、Mn、Si、Ti、N、Al、Bを含有し、めっき浴中に特定量のMn、Cr、Fe、Siを所定量添加したうえで不純物のSnとZnの和を特定量に制限する事で製造することができる。

【0007】以下本発明を具体的に説明する。本発明によれば、めっき原板としてC：0.02%以下、Mn：0.6~2%、Si：0.1~1.5%、Ti：0.1~0.5%、N：0.004%以下、Al：0.01~0.08%、B：0.003%以下を含有し、残部が実質的にFe及び不純物元素であるような鋼板を使用し、その表面に平均組成がFe：25~50%、Si：3~18%、Mn：0.1~5%、Cr：0.05~0.8%、残部が実質的にAlで、かつ厚みが $5\mu\text{m}$ 以下であるような合金層を有し、更にその表面にSi：2~12%、Fe：1%以下、Mn：0.005~0.3%、Cr：0.002~0.05%、残部が実質的にAlからなり、かつ不純物中のSnとZnの合計が1%以下であるようなめっき層を有する溶融アルミめっき鋼板が提供される。また、かかる溶融アルミめっき鋼板の製造法として、上記の鋼板をSi：3~12%、Fe：0.5~

2.5%、Mn：0.05~1.0%、Cr：0.02~0.15%、残部が実質的にAlからなり、かつ不純物中のZnとSnの和が1%以下であるようなめっき浴でめっきする製造法が提供される。

【0008】以下本発明の限定理由について説明する。まずめっき原板の組成について説明する。

C：C含有量が増すと一般に粒界析出炭化物が増えて、鋼の粒界腐食を促進する。またCは耐熱性を阻害する元素で、これらの意味からCは少ない方が望ましく、本発明において0.02%以下に限定する。

Mn：Mnは鋼板の常温及び高温強度に対して寄与する元素であり、600℃以上での強度を確保するためには0.6%以上必要である。一方Mnは同時に鋼の成形性を損なう元素で、2%を超えて含有すると著しく加工性が劣化する。このため上限をこの量に規定する。

【0009】Ti：Tiは鋼中C、N、或いは外部から侵入するOと反応してアルミめっき鋼板の耐熱性を向上させる元素である。この効果のためにはTi量としてCとNの合計量の約20倍必要であり、CとNの工業的な低減可能な値(C+N：0.003~0.004%)に対応する必要含有量として下限を0.1%とした。一方Tiの耐熱性への効果が飽和する事から上限を0.5%とする。

N：Nは鋼の加工性を阻害する元素で、またTiと結合して必要Ti量を高める元素である事から低い方が望ましい。従って0.004%以下に限定する。

Al：Alは溶鋼の精錬工程において鋼中酸素を調整するために添加するものであるが、多すぎるとアルミめっき性を阻害して不めっき発生を惹起する事、及び鋼板の加工性を阻害する事から下限を0.01%、上限を0.08%とした。

【0010】本発明では上記の成分に加えて更に下記の成分の1種または2種以上を添加する事ができる。

Si：Siは常温、高温強度を上昇せしめる元素である。その添加量が多いほど強度は大きくなるが、一方でSiはめっき工程で鋼板表面にSi酸化物を生成してめっき濡れ性を阻害する元素でもある。従って上限を1.5%に限定する。

P：PもSiと同様に常温、高温強度を上昇させる。その添加量が多いほど強度は大きくなるが、添加が0.1%を超えると例えばスポット溶接ナゲット部に割れを生じたりするなど溶接性を悪化させる。このため上限を0.1%とする。

B：Bは結晶粒界にB化合物として析出し、高温時の結晶粒粗大化を抑制し、それに伴う高温強度向上効果がある。しかし添加量が多くなると溶接熱などにより焼入れが行われ、過度に硬化して溶接部の延性を損なう。このため上限を0.3%に限定する。

【0011】次にめっき層の組成及び製造法の浴組成に関して説明する。

Si: 溶融アルミめっき鋼板には前述したようにアルミめっき層に加えて非常に硬くて脆い合金層が生成し、この層はめっき密着性を阻害する。この影響を少なくするために通常めっき浴中にSiを10%程度添加して、合金層の厚みを抑制している。本発明においても同様の目的でSiを添加する。この目的のためにはめっき浴中のSi量は最低限3%は必要で、この時のめっき層中のSi量は2%以上になる。一方Siを添加し過ぎるとめっき層中に粗大な初晶Siが生成して耐食性に悪影響を与えるため上限を12%とする。この時のめっき層中Si量も12%程度である。

【0012】Fe: Feはめっき原板あるいは浴中機器より溶出してくるもので、本発明において特に積極的に添加しようとするものではない。通常めっき層中にも0.3~0.8%程度含有されている。Feは耐食性に悪影響を与えるため少ない方が好ましく、めっき層中上限値を1%とする。本来的には少なければ少ないほど好ましいが、前述したように不可避的に混入してくる元素で完全に除去する事は困難である。また浴中においても不可避的元素で、除去することは不可能に近い。無理に低減すると浴中機器を溶損しやすくなるため、浴中の下限値を0.5%とする。耐食性阻害あるいはドロス起因の外観汚れがでることから浴中の上限値を2.5%とする。

【0013】Mn: この元素は本発明において特に重要である。合金層に濃化して耐食性、耐熱性に著しい効果のある元素で、その効果を発揮するためにはめっき浴に最低0.05%は必要である。このめっき浴でめっきした場合、めっき層には0.005%は含有されるためこの濃度をめっき層中下限値とする。一方Mnのめっき浴中の溶解度は、通常のめっき温度である650℃において約0.6%である。Al-Mn二元系状態図ではMnの溶解度は約1%とされているが、Siを約10%含有する浴においては溶解度が下がるものと思われる。Mnを0.6%以上溶かすには浴温を上げる必要があり、そうすると合金層が厚く成長しやすくなってめっき密着性が劣化するという問題を生じる。このため浴中Mn濃度の上限は1%とする。この浴でめっきを行うときのめっき層中Mn濃度は最大0.5%程度であり、これをもってめっき層中Mnの上限とする。

【0014】Cr: Mnと並んでやはり本発明に重要な元素である。Crは特に耐食性への影響が大きく、またMnを合金層に濃化させる効果を有する。耐食性向上効果を期待するためにはめっき層中に0.002%以上必要である。このためには浴中に0.02%以上の添加が必要である。CrもMnと同様にめっき浴への溶解度が低く、650℃で約0.1%で、これ以上溶解させようとするとやはり浴温を上げなければならない。すると合金層が厚く成長するため、0.15%を浴中Cr量上限値とする。このときのめっき層中Cr量は0.05%程

度であるため、この値をめっき層中Cr量の上限とする。Al-Cr二元状態図ではAl中Cr溶解度は0.4%であるが、Mnと同様の理由で溶解度は下がっていると思われる。

【0015】CrとMnを複合添加した際に両元素が合金層に濃化する理由については現在のところまだ不明確ではあるが、Cr-Mn-Fe(-Al-Si)系の安定な金属間化合物が生成するためにFe濃度の高い原板側にCr, Mnが移動していく事が考えられる。

Zn, Sn: これらは全てAlの耐食性を大きく阻害し、白錆発生を早める元素である。このためこれらの元素の和をめっき層中、浴中共に1%以下に限定する。

【0016】次に合金層組成の限定理由を説明する。Si: 前述したように合金層成長抑制の目的からめっき浴中にSi: 3~12%を添加している。このときの合金層中のSi濃度は3~18%である。故に合金層中Siはこの範囲内に限定する。

Fe: 合金層は主としてめっき浴のAlと原板のFeの反応により生成する。このときの合金層中のFe濃度は25~50%になる。従って合金層中Feはこの範囲内に限定する。

【0017】Mn: 浴中に添加されたMnは前述したようにCrの効果で合金層に濃化する。この効果により耐食性、耐酸化性、密着性等の諸性能が大幅に向上する。これらの効果が現れるには最低0.1%のMnが必要である。一方やはり前述したように浴中Mn濃度には上限があるために合金層中Mn濃度も上限を持つ。これが5%である。

Cr: Mnと同様Crも合金層に濃化する。Crも耐食性に効果があると思われ、その効果は0.05%以上で効力を発揮する。Crの上限値もめっき浴に添加できるCr量に依存し、0.8%である。

【0018】合金層厚みについては、厚すぎるとめっき密着性を阻害するため上限を5μmとする。合金層はめっき密着性を阻害するため薄い方が好ましいために特に下限は設けない。通常の操作条件では合金層厚みは2~3μmである。本発明によるアルミめっき鋼板は優れた耐食性を有する。その理由は前述したように、合金層上部(めっき層との界面近く)に濃化したMn, Crが大きく影響を及ぼしていると考えられる。本発明品の特徴として端面、スクラッチからの腐食の伝播が大きく抑制されることが挙げられ、成形時の疵やスポット溶接部位を含む成形品において高い耐食性が期待できる。本発明品は外観を美麗にするためにゼロスバンブル処理を行う事もできる。また初期防錆の目的からクロム酸を主成分とするクロメート処理を施して使用する事も本発明の主旨を損なうものではない。

【0019】

【実施例】次に本発明を実施例でもって更に詳しく説明する。通常の熱延、冷延工程を経た板厚0.8mmの表



1に示すような数種類の鋼成分の鋼をめっき基板として  
使用し、無酸化炉—還元炉タイプのラインで溶融アルミ  
めっきを行った。めっき後ガスワイピング法でめっき付  
着量を両面約120g/m<sup>2</sup>に調整し、冷却後捲取  
た。この際めっき浴成分としてSi, Mn, Crを添加  
してめっきを行い、良好な外観のめっきが可能であつ \*

\*た。こうして得られたアルミめっき鋼板の評価を行  
た。評価方法を下記に示す。また製造条件を表2に、ま  
た評価結果を表3にまとめる。

【0020】

【表1】

表1 供試材の鋼成分 (wt%)

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	N	B	備考
A	0.002	0.21	0.84	0.080	0.009	0.15	0.04	0.0022	—	本 発 明 例
B	0.005	0.20	1.55	0.061	0.008	0.15	0.05	0.0033	—	
C	0.005	0.19	1.84	0.050	0.007	0.17	0.05	0.0030	—	
D	0.004	0.81	0.72	0.011	0.007	0.15	0.05	0.0024	—	
E	0.003	0.20	0.71	0.062	0.008	0.15	0.04	0.0029	0.0025	
F	0.005	0.21	0.25	0.056	0.008	0.14	0.04	0.0026	—	比 較 例
G	0.005	0.20	2.22	0.070	0.008	0.15	0.05	0.0025	—	
H	0.003	1.62	0.80	0.010	0.009	0.15	0.05	0.0029	—	
I	0.003	0.20	0.72	0.125	0.009	0.14	0.03	0.0026	—	
J	0.004	0.12	0.65	0.075	0.008	0.18	0.03	0.0023	0.0040	

【0021】

※ ※【表2】

表2 供試材明細

	番号	原板	めっき浴組成 (wt%)						浴温 (℃)	めっき層組成 (wt%)						合金層平均組成 (wt%)						合金層厚 (μm)
			Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn		Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Sn	
本発明例	1	A	6.0	2.0	0.30	0.04	—	—	670	5.7	0.44	0.04	0.005	—	—	9.1	36.0	1.2	0.12	—	—	3.3
	2	A	9.4	2.0	0.10	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.01	0.005	—	—	11.5	37.7	0.3	0.13	—	—	2.5
	3	A	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.40	0.04	0.005	—	—	11.9	36.3	1.1	0.14	—	—	2.8
	4	A	9.5	1.9	0.61	0.05	—	—	655	9.0	0.44	0.07	0.006	—	—	11.5	36.8	2.2	0.14	—	—	3.0
	5	A	9.5	1.9	0.93	0.04	—	—	690	9.0	0.44	0.13	0.006	—	—	11.6	35.8	3.5	0.12	—	—	3.9
	6	A	9.5	2.0	0.30	0.06	—	—	655	9.0	0.43	0.05	0.009	—	—	11.8	37.6	1.2	0.20	—	—	2.8
	7	A	9.5	2.0	0.30	0.13	—	—	685	9.0	0.43	0.04	0.02	—	—	11.2	38.0	1.3	0.41	—	—	3.8
	8	A	9.5	2.0	0.30	0.03	0.35	0.41	655	9.0	0.25	0.05	0.004	0.32	0.40	11.2	37.4	1.2	0.11	0.35	0.03	2.7
	9	B	9.5	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.5	1.6	0.11	—	—	2.8
	10	C	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.5	1.7	0.12	—	—	2.8
	11	D	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.6	1.5	0.12	—	—	2.5
	12	E	9.3	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.3	36.9	1.5	0.12	—	—	2.8
比較例	1	A	9.4	2.0	0.01	—	—	—	655	9.1	0.45	—	—	—	—	11.4	36.5	0.02	—	—	—	2.5
	2	A	9.5	1.9	1.12	0.04	—	—	733	9.1	0.45	0.15	0.005	—	—	11.9	35.0	4.6	0.13	—	—	5.4
	3	A	9.5	2.0	0.30	0.01	—	—	654	9.0	0.42	0.23	0.001	—	—	11.5	37.5	0.5	0.04	—	—	2.6
	4	A	9.5	2.0	0.30	0.18	—	—	718	9.1	0.46	0.04	0.02	—	—	11.5	36.7	1.3	0.61	—	—	5.6
	5	A	9.4	2.0	0.30	0.03	0.61	0.58	655	9.0	0.16	0.05	0.004	0.60	0.57	11.0	37.3	1.4	0.10	0.39	0.00	2.7
	6	F	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.3	1.5	0.12	—	—	2.8
	7	G	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.44	0.04	0.005	—	—	11.2	37.6	1.8	0.12	—	—	2.8
	8	H	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.1	37.5	1.5	0.12	—	—	2.7
	9	I	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.1	37.3	1.5	0.11	—	—	2.7
	10	J	9.4	2.0	0.30	0.04	—	—	655	9.0	0.45	0.04	0.005	—	—	11.2	37.4	1.5	0.11	—	—	2.8

(注) アンダーラインは本発明外の条件

【0022】

★ ★【表3】

表 3 性能評価結果

	番 号	耐食性(g/n <sup>2</sup> )		めっき密着性		プレス 成形性	溶接部エ リクセン (mm)	高温引張試験(600℃)		耐熱性 (g/n <sup>2</sup> )	総合評価
		SST	排気系環境	リバースベンド	カップ絞り			強度(kg/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)		
本 発 明 例	1	8.2	427	2	2	○	11.2	18.1	37.2	38	○
	2	8.9	691	2	2	○	11.1	18.1	37.2	39	○
	3	8.2	411	1	1	○	11.2	18.1	37.2	29	◎
	4	7.4	368	1	1	○	11.2	18.1	37.2	21	◎
	5	7.5	344	2	2	○	11.3	18.1	37.2	15	○
	6	10.2	424	2	1	○	11.3	18.1	37.2	30	◎
	7	5.3	412	3	2	○	11.3	18.1	37.2	29	○
	8	15.2	614	1	1	○	11.2	18.1	37.2	28	○
	9	8.3	426	1	1	○	10.7	18.6	33.2	27	○
	10	8.8	421	1	1	○	10.1	18.2	30.5	27	◎
	11	8.7	440	1	1	○	10.9	19.2	35.1	32	◎
	12	8.5	435	1	1	○	11.1	20.3	37.9	30	◎
比 較 例	1	20.5	1178	3	2	○	11.2	18.1	37.2	78	× (耐食性)
	2	7.3	343	4	4	○	11.2	18.1	37.2	20	× (密着性)
	3	19.3	458	2	2	○	11.3	18.1	37.2	35	× (耐食性)
	4	4.7	415	4	4	○	11.3	18.1	37.2	29	× (密着性)
	5	24.7	620	1	1	○	11.2	18.1	37.2	34	× (耐食性)
	6	8.2	431	1	1	○	11.8	11.5	41.4	31	× (高温強度)
	7	8.6	438	1	1	×	8.0	20.0	23.4	30	× (加工性)
	8	8.9	440	4	4	×	8.1	23.1	24.3	35	× (加工性)
	9	8.7	429	1	1	×	8.1	22.1	25.2	29	× (加工性)
	10	8.4	423	1	1	○	5.1	22.1	38.0	29	× (溶接部延性)

注) 総合評価: ◎優れる、○良好、×不良

【0023】(1)めっき層、合金層組成分析方法

①めっき層: 3%NaOH+1%AlCl<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O  
中で電解剥離によりめっき層のみを剥離してめっき層組成分析液として、各元素の定量分析を行った。

②合金層: 上記の電解剥離後、化成ソーダで合金層を剥離して合金層組成分析液を得、各元素の定量分析を行った。

【0024】(2)耐食性試験: 下記の3種の試験を行った。

①塩水噴霧試験

\*寸法70×150mmの試料に対してJIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験を30日行い、腐食減量を測定した。

②自動車排気系模擬凝結水浸漬試験

寸法70×150mmの試料を表4の溶液に30分浸漬し、70℃で30分乾燥した。このサイクルを1000サイクル行い、試験後の腐食減量を測定した。

【0025】

【表4】

表 4 試験液の組成 (ppm)

Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	pH
1000	3000	1000	1000	100	8

【0026】(3)めっき密着性: 下記2種の試験を行った。

①リバースベンド試験

図1に示すような形状に試片の衝撃曲げを行い、曲げ部のめっき剥離状況を観察して、評点をつけた。評点の基準を下記に示す。

評点	基準
1	異常無し
2	めっき層に亀裂発生
3	点状めっき剥離あり
4	箔状めっき剥離あり
5	全面めっき剥離

※②カップ絞り試験

40 ブランク径: 50mm 絞り深さ: 10mm

ダイス肩半径: 2mm ポンチ径: 33mm

上記条件で絞り加工を行い、側面部のめっき剥離状況を観察した。評点の基準は①のリバースベンド試験と同一である。

【0027】(4)耐熱性試験

寸法100×100mmの試料を800℃で48hr保ち、その後冷却する過程を1サイクルとして、このサイクルを5サイクル繰り返し、試験後の酸化増量を測定した。

※50 (5)プレス成形性

80mmφの直径で40mm深さに成形し、割れの発生により成形性を評価した。

○：割れなし ×：割れ発生

#### 【0028】(6) 溶接性

I開先突合せTIG溶接を行い、溶接部位にエリクセン試験をして延性を評価した。

溶接条件：電流95A 電圧11V 溶接速度300mm/min アーク長1.5m

#### (7) 高温強度

試験温度600℃で高温引張試験を行い、引張強度と伸びを評価した。

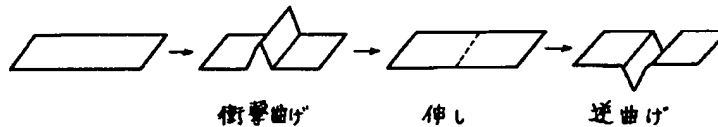
#### 【0029】

【発明の効果】本発明によって得られたアルミめっき鋼板は極めて優れた耐熱性、高温強度を有する。さらに塩水噴霧や自動車排気系凝結水浸漬環境のような厳しい環境においても腐食による板厚現象が少ない。従って本材料はステンレスに代替しうる自動車排気系材料として極めて有望であると考えられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】めっき密着性評価法であるリバースベンド法の成形形状、手順の説明図である。

【図1】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成8年2月14日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

#### 【補正内容】

【0013】Mn：この元素は本発明において特に重要である。合金層に濃化して耐食性、耐熱性等に著しい効果のある元素で、その効果を発揮するためにはめっき浴に最低0.05%は必要である。このめっき浴でめっきした場合、めっき層には0.005%は含有されるため

この濃度をめっき層中下限値とする。一方Mnのめっき浴中の溶解度は、通常めっき温度である650℃において約0.6%である。Al-Mn二元系状態図ではMnの溶解度は約1%とされているが、Siを約10%含有する浴においては溶解度が下がるものと思われる。Mnを0.6%以上溶かすには浴温を上げる必要があり、そうすると合金層が厚く成長しやすくなってめっき密着性が劣化するという問題を生じる。このため浴中Mn濃度の上限は1%とする。この浴でめっきを行うときのめっき層中Mn濃度は最大0.3%程度であり、これをもってめっき層中Mnの上限とする。